

УДК 667.613.3:620.197.6

А. Л. Шутова, аспирант (БГТУ);**Н. П. Иванова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**И. К. Лещинская**, кандидат технических наук, младший научный сотрудник (БГТУ);**Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент
НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ)

ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НАПОЛНЕННЫХ ГЛИФТАЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Статья посвящена оценке защитных свойств полимерных покрытий электрохимическими методами: измерение стационарных потенциалов образцов без покрытия и с покрытием, снятие анодных поляризационных кривых. Проведенные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств покрытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание типа антикоррозионного пигмента и степени наполнения лакокрасочных композиций. Все это дало возможность скорректировать рецептуру грунтовки ускоренной сушки для отдельных областей применения (как самостоятельное покрытие и комплексное покрытие) с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Article is devoted to valuation of protective properties of polymeric coatings by electrochemical methods: determination of stationary potentials of samples without the coating and with the coating, getting of anodic polarizing curves. The carried out researches have shown that the additional valuation of protective properties of coatings by the electrochemical methods together with the standard methods for a paint industry has allowed to receive fuller appreciation of the corrosion processes taking place under the coating, to evaluate the influence of anticorrosive pigment and a filling degree of paint compositions on this corrosion processes. These have allowed to correct accelerated drying primer compounding for different application domain (as an independent coating and a complex coating) with the purpose to achieve a high degree protection of metal surfaces.

Введение. В настоящее время оценка защитных свойств лакокрасочных покрытий осуществляется по ГОСТ 9.403 «Определение стойкости покрытий к статическому воздействию жидкостей», суть которого заключается в осмотре внешнего вида пленки невооруженным глазом после выдержки пластинки с покрытием в агрессивной среде: покрытие должно быть без изменений. Но отсутствие повреждений покрытия не гарантирует защиту металла от коррозии, так как коррозионный процесс начинается задолго до разрушения покрытия на поверхности раздела металл – полимерное покрытие.

При эксплуатации покрытий в различных условиях (атмосфера, водные растворы) основные коррозионно-активные агенты (вода, кислород) через сравнительно небольшое время от начала эксплуатации покрытия оказываются на границе пленка – металл в количестве, достаточном для развития коррозионного процесса [1]. Следовательно, роль лакокрасочного покрытия нельзя сводить к ее изоляционным свойствам, и систему металл – полимерное покрытие надо рассматривать как своеобразную электрохимическую систему, в которой коррозионный процесс развивается под покрытием.

В связи с этим особое значение приобретает изучение электрохимического и коррозионного поведения таких сложных систем, как металл – полимерное покрытие.

Электрохимические методы исследования в сочетании с физико-механическими дают наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой.

Основная часть. Для разработки антикоррозионной грунтовки ускоренной сушки изучено влияние степени наполнения композиций на основе алкидно-стирольного олигомера на защитные (по ГОСТ 9.403) и физико-механические свойства покрытий [2]. Для этого проведен расчет рецептур, в основе которого лежит определение объемной концентрации пигмента (ОКП) и критической объемной концентрации пигмента (КОКП), что позволяет рассчитывать рецептуру с учетом удельной площади поверхности пигментов и наполнителей и их химических свойств для каждой композиции. Фиксирование коэффициента лакокрасочной системы $Q = \text{ОКП} / \text{КОКП}$ позволило рассчитать рецептуры грунтовок с равным свободным объемом связующего в покрытии для каждого состава пигментной части [3, 4].

В результате проведенных исследований [2] отмечено влияние степени наполнения композиций на защитные свойства покрытий на их основе, выбраны два состава, которые отличаются типом антикоррозионного пигмента, покрытия на основе которых (при определенном наполнении) характеризуются наилучшими защитными свойствами. Результаты проведенных испытаний по оценке водо- и кислотостойкости грунтовочных покрытий представлены на рис. 1.

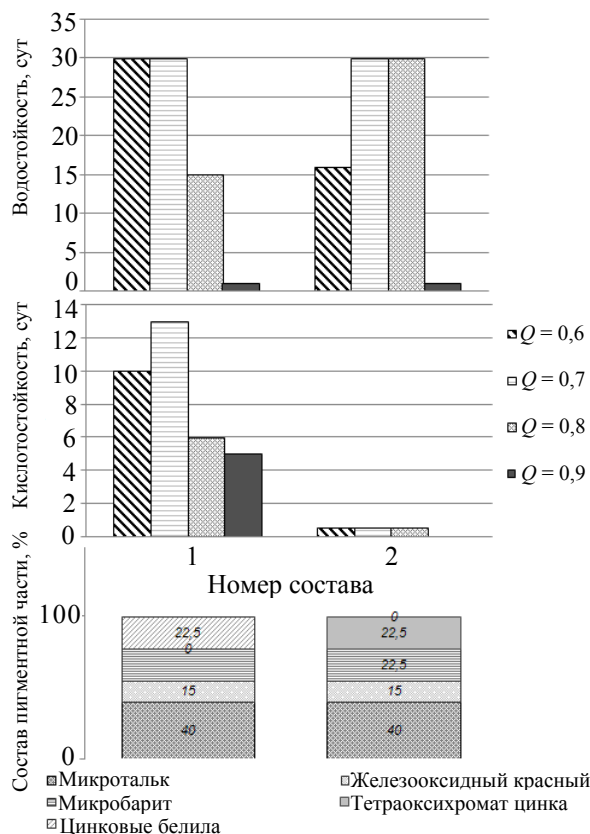


Рис. 1. Водо- и кислотостойкость покрытий составов различного наполнения

Так, грунтовка на основе алкидно-стирольной смолы с пигментной частью состава 2 с наполнением $Q = 0,7$ и $Q = 0,8$ обеспечивает высокую водостойкость защищаемых металлических поверхностей, а состава 1 с $Q = 0,6$ и $Q = 0,7$ – водо- и кислотостойкость, причем все покрытия характеризуются хорошими технологическими и физико-механическими свойствами.

Для получения более четких представлений о коррозионных процессах, протекающих под разработанными лакокрасочными композициями, предложено кроме традиционных для лакокрасочной промышленности методов оценки защитных свойств применить и электрохимические методы исследования.

Так как система металл – полимерная пленка – электролит является в электрохимическом отношении активной, следовательно, ее можно описывать теми же параметрами, которыми описывается обычная электрохимическая система: стационарные потенциалы, поляризационные характеристики, омическое сопротивление и др. [5].

Объекты исследования (электроды) – пластинки из листовой холоднокатаной стали 08 кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 10×70 мм, неокрашенные и окрашенные лакокрасочными композициями, составы которых приведены выше. Лакокрасочные композиции изготавливали на лабораторном диссольтере DISPERMAT® СА: диспергировали до степени перетирания 35 мкм. После выдержки в течение суток вязкость доводили ксилолом или *o*-ксилолом до 90 с по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и фильтровали через сетку № 01-02. Перед нанесением грунтовку разбавляли ксилолом или *o*-ксилолом до рабочей вязкости (20–30 с) и наносили пневмораспылением на зашлифованные и обезжиренные ацетоном пластины с двух сторон, края защищали исследуемым материалом. Все покрытия наносили в один слой толщиной 20–25 мкм, сушку производили при 20°C в течение 30 мин, перед испытанием образцы выдерживали при $(20,0 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$ не менее 10 сут.

Испытания проводили в дистиллированной воде и 0,5%-ном растворе соляной кислоты без перемешивания при температуре $18\text{--}20^\circ\text{C}$. Изменение стационарных потенциалов исследуемых электродов проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 3 ч на потенциостате ПИ-50-1. Оценивали в течение 7 сут основные характеристики (потенциалы электродов, э.д.с. и силу тока) коррозионного элемента, составленного из двух электродов, один из которых с покрытием, а другой без покрытия.

Снятие анодных поляризационных кривых на образцах с покрытиями осуществляли с помощью потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора задающих напряжений ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, в качестве противоиэлектрода использовали электрод из платины. После погружения образца в раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5 мин. После этого измеряли величину тока через каждые 20 мВ изменения потенциала. Анодную поляризацию продолжали до установления потенциала +800 мВ по нормальному водородному электроду.

троду. Все потенциалы переведены в шкалу нормального водородного электрода.

Результаты проведенных испытаний по измерению стационарных потенциалов исследуемых электродов в дистиллированной воде в течение 3 ч представлены на рис. 2. Видно, что сталь со всеми покрытиями имеет более положительный потенциал по сравнению со сталью без покрытия, что служит косвенным доказательством защитных свойств покрытий. Причем значение потенциала стабилизируется во времени, что говорит о хороших барьерных свойствах покрытий. Для состава 1 наблюдается существенная разница в значениях стационарного потенциала электродов в зависимости от наполнения покрытий.

Увеличение степени наполнения, т. е. увеличение количества антикоррозионного пигмента цинковых белил, приводит к смещению потенциала окрашенной стали в положительную сторону. Так как в данном составе отсутствуют антикоррозионные пигменты, пассивирующие металл, наблюдаемая зависимость стационарного потенциала от степени наполнения объясняется различными диффузионными ограничениями сформированных покрытий.

Стоит отметить, что влагопоглощение исследуемых покрытий снижается при увеличении степени наполнения (т. е. при снижении доли пленкообразователя в покрытии, который в данном случае и поглощает влагу) [6]. Т. е. покрытия с наполнением $Q = 0,6$ поглощают большее количество воды по сравнению с покрытиями с $Q = 0,7-0,9$, что приводит к активному протеканию катодной реакции коррозии,

закключающейся в восстановлении кислорода, а анодная, определяющаяся в данном случае возможностью диффузии ионов металла через пленку, в большей степени затруднена.

Со временем в набухшей в воде пленке диффузия ионов облегчается, что может вызвать активацию анодной реакции ионизации металла, в результате чего потенциал окрашенной стали смещается в отрицательную сторону (что и наблюдаем на примере состава 1 с наполнением $Q = 0,6$) по сравнению с более высоконаполненными покрытиями.

Сталь с покрытием состава 2, содержащим в качестве антикоррозионного пигмента тетраоксихромат цинка, показала примерно одинаковые величины электродного потенциала при всех наполнениях. Следовательно, уже при минимальном исследуемом наполнении ($Q = 0,6$) при проникновении влаги в покрытие образуется достаточное количество ионов CrO_4^{2-} для обеспечения защиты стальной поверхности (возможной для состава 2) как минимум в начальный период.

Исследования окрашенной стали в растворе соляной кислоты показали, что потенциал стали с покрытиями также стабилен во времени, но немного смещен в более отрицательную сторону по сравнению со сталью без покрытий, что может указывать на протекание коррозионного процесса со смешанной кислотно-водородной деполяризацией.

Результаты по исследованию анодного поведения стали с исследуемыми покрытиями в дистиллированной воде представлены на рис. 3, в растворе соляной кислоты – на рис. 4.

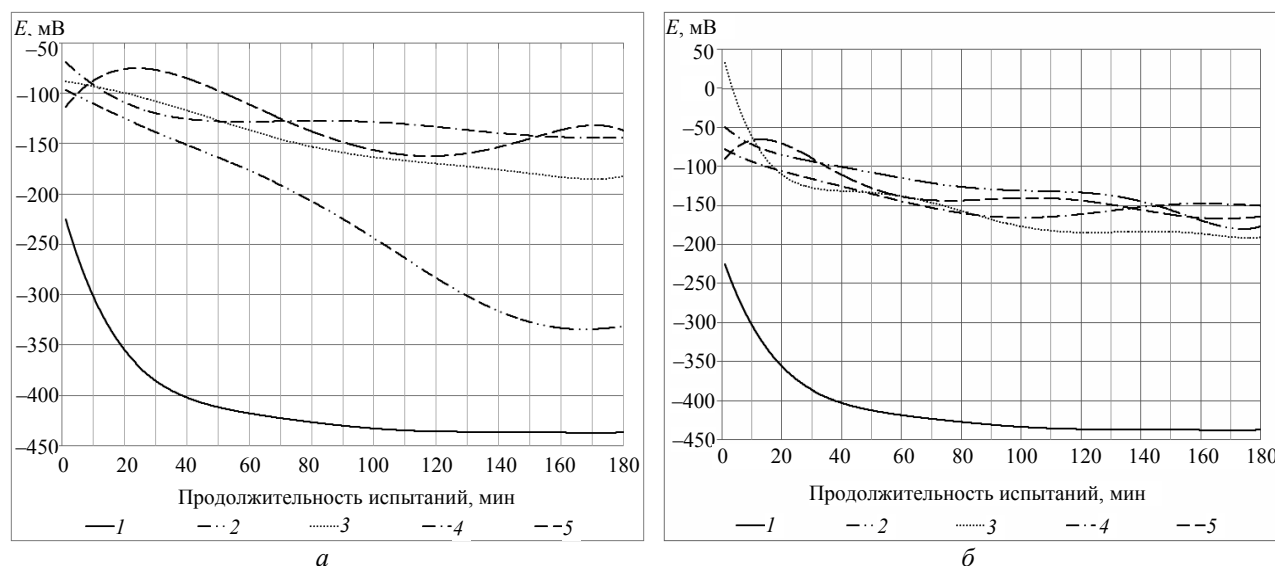


Рис. 2. Электродный потенциал стали без покрытия и с покрытием состава 1 (а) и состава 2 (б) различного наполнения в воде:
1 – сталь без покрытия; 2 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,6$; 3 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,7$;
4 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,8$; 5 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,9$

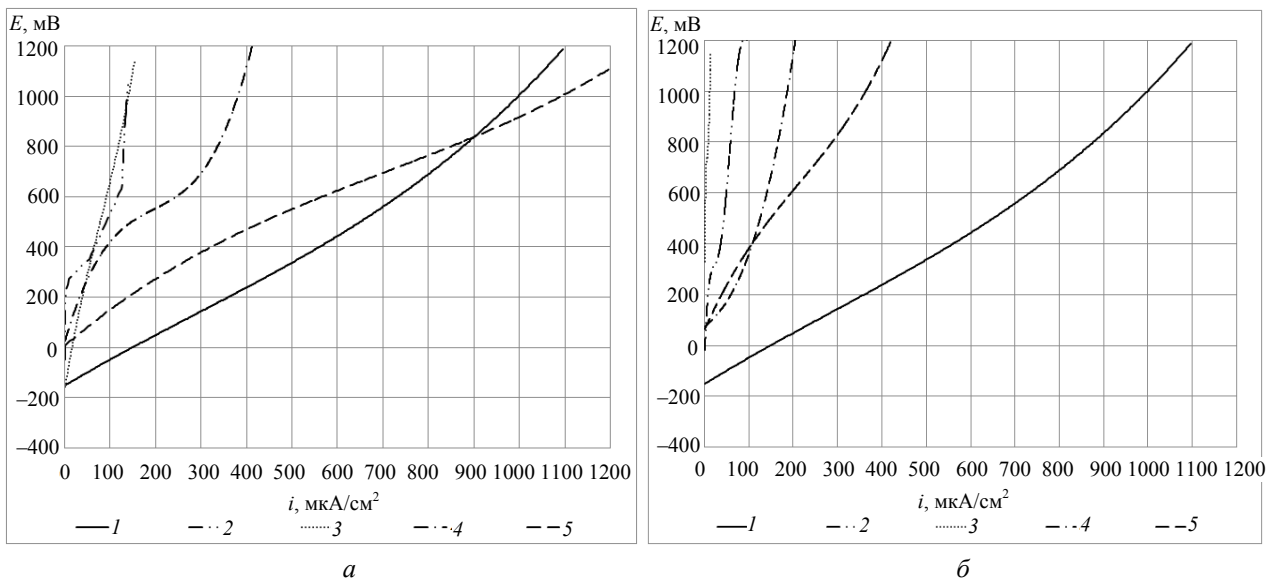


Рис. 3. Анодная поляризация стали без покрытия

и с покрытием состава 1 (а) и состава 2 (б) различного наполнения в воде:

1 – сталь без покрытия; 2 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,6$; 3 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,7$;
4 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,8$; 5 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,9$

Во всех случаях наблюдается уменьшение силы анодного тока по сравнению с неокрашенной сталью.

Смещение анодной поляризационной кривой в сторону меньших значений токов может служить характеристикой защитной способности покрытия. На анодных поляризационных характеристиках в воде стали, окрашенной грунтовкой состава 1, видно, что минимальная сила тока наблюдается при небольшом наполнении ($Q = 0,6$ и $Q = 0,7$). При

наполнении $Q = 0,9$ значение силы тока приближается к кривой, снятой на неокрашенной стали.

Возможно, это связано с химическим взаимодействием реакционноспособных электронодонорных групп пленкообразователя с гидроксилированной поверхностью цинковых белил (кислотно-основной характер взаимодействия), что приводит к ограничению сегментальной подвижности макромолекул вблизи поверхности частиц пигмента.

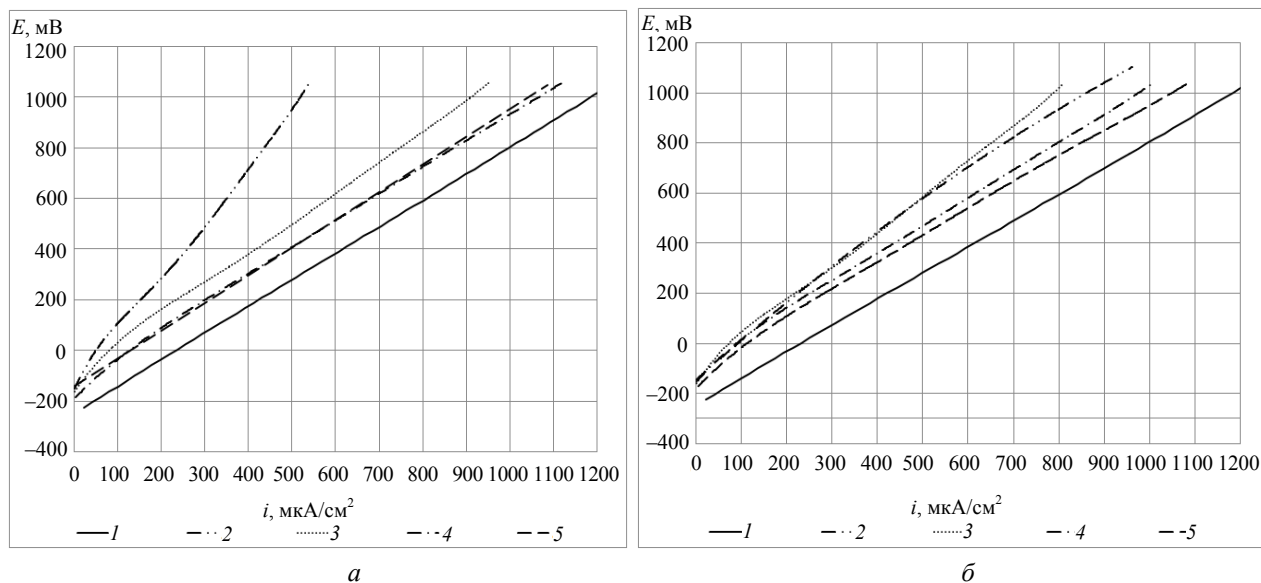


Рис. 4. Анодная поляризация стали без покрытия и с покрытием состава 1 (а)

и состава 2 (б) различного наполнения в растворе соляной кислоты:

1 – сталь без покрытия; 2 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,6$;
3 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,7$; 4 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,8$; 5 – сталь с покрытием состава с $Q = 0,9$

Увеличение степени наполнения приводит к тому, что число адсорбированных групп связующего увеличивается, подвижность макромолекул еще более уменьшается, в результате чего снижается интенсивность пространственного превращения реакционноспособного пленкообразователя, что влечет за собой недоотверждение связующего в естественных условиях и снижение защитных свойств покрытий. Поэтому состав 1, содержащий цинковые белила, с меньшим наполнением характеризуется лучшими защитными свойствами в результате более высокой степени отверждения связующего вблизи поверхности пигментов и наполнителей.

При исследовании анодных поляризационных характеристик стали с покрытием состава 2 в воде видно, что минимальная сила тока наблюдается при наполнении $Q = 0,7$, следовательно, защитная способность покрытия состава 2 при этом наполнении более высокая.

Анодные токи образцов с покрытием состава 2 меньше, чем образцов с покрытием состава 1, и менее зависимы от потенциала, особенно при $Q = 0,6-0,7$, что может указывать на образование пассивирующей хроматной пленки на поверхности стали.

На рис. 4 видно, что сила тока при исследовании стали, окрашенной составом 1, ниже, особенно при небольшом наполнении ($Q = 0,6$), чем в случае неокрашенного электрода.

В растворе соляной кислоты при исследовании стали с покрытием состава 2 ток при всех наполнениях достигает больших значений и увеличивается при повышении степени наполнения. Это может указывать на активированное действие хлорид-ионов и говорит о низкой защитной способности покрытий этого состава в растворе соляной кислоты, что полностью соответствует результатам оценки защитных свойств по ГОСТ 9.403.

В растворе соляной кислоты более стойким является покрытие состава 1 (анодные токи по сравнению с покрытием состава 2 ниже в 1,5–2 раза), что связано с присутствием пигмента основного характера – цинковых белил, взаимодействующего с кислотными коррозионно-активными агентами.

Для оценки длительности защитного действия исследуемых покрытий в воде составили коррозионный элемент из двух электродов, один из которых с покрытием, а другой – без покрытия. Результаты исследований по изучению в течение 7 сут основных характеристик коррозионных элементов в воде представлены на рис. 5.

Потенциал чистого металла (анода) со временем становится более отрицательным, при-

обретая постоянное значение (примерно через 3 сут), равное $-400...-430$ мВ. Потенциал электрода с покрытием (катода) сдвигается в электроотрицательную сторону, но является более электроположительным. Разность потенциалов электродов, или э.д.с. различных систем, составляет 45–110 мВ. Ток в исследуемых системах с дистиллированной водой в качестве среды практически равен нулю из-за ее низкой электропроводности.

При изучении поведения коррозионного элемента электрод – электрод с покрытием состава 2 видно, что в начальный момент потенциал окрашенного электрода со всеми наполнениями практически одинаков, что совпадает с результатами при определении изменения стационарного потенциала стали с покрытием в течение 3 ч. Постепенно потенциал окрашенного электрода начинает уменьшаться, причем четко прослеживается влияние степени наполнения покрытий.

Для стали, окрашенной составом 2 с минимальным исследуемым наполнением ($Q = 0,6$), наблюдается резкое падение потенциала катода за первые 24 ч испытаний, после чего потенциал стабилизируется. Вероятно, это можно объяснить большим количеством поглощенной воды за это время по сравнению с более высоконаполненными покрытиями, в результате чего в набухшей пленке диффузия ионов облегчается, что может вызвать активацию анодной реакции ионизации металла, в результате чего потенциал окрашенной стали смещается в отрицательную сторону.

При увеличении наполнения наблюдается более плавное уменьшение потенциала катода, что опять же можно объяснить снижением влагопоглощения.

Минимальная разность потенциалов между металлами с покрытием и без покрытия достигается при наполнении $Q = 0,9$ (44 мВ), что связано с большим содержанием тетраоксихромата цинка, постепенно растворяющимся при поглощении влаги покрытием, что вызывает сильное ослабление барьерных свойств покрытий.

Максимальная разность потенциалов наблюдается при наполнении $Q = 0,8$ (112 мВ). В покрытии состава 2 с $Q = 0,8$ достигается необходимый баланс между концентрацией пассивирующего агента (т. е. хромат-ионов) и стабильностью барьерных свойств покрытий, что обеспечивает хорошую и длительную защиту стальных поверхностей.

При изучении коррозионного элемента сталь – сталь с покрытием состава 1 окрашенные электроды также имеют более положительный потенциал по сравнению с электродами без покрытия.

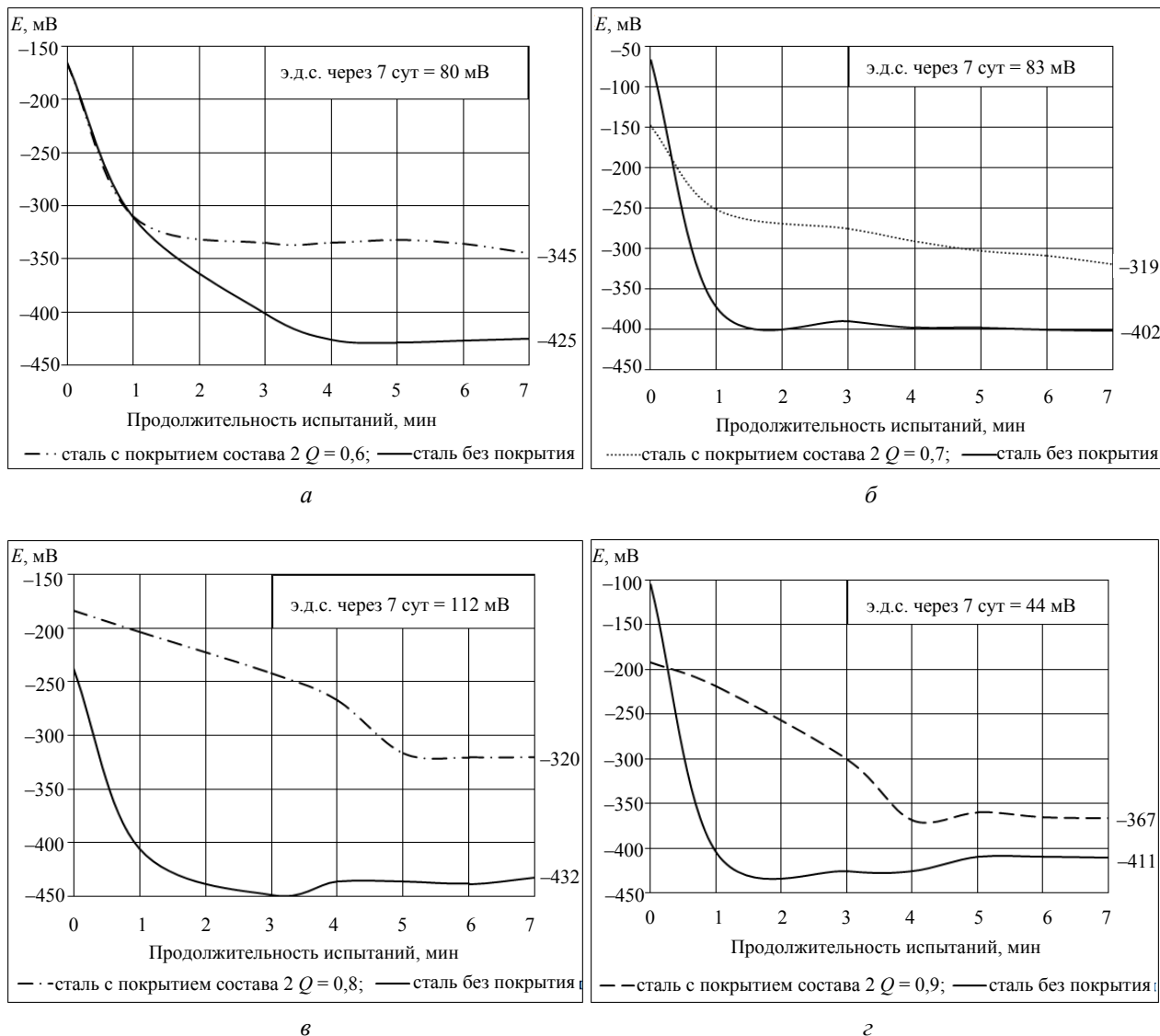


Рис. 5. Изменение электродных потенциалов коррозионного элемента сталь без покрытия и с покрытием различного наполнения в воде:
а – $Q = 0,6$; б – $Q = 0,7$; в – $Q = 0,8$; г – $Q = 0,9$

Отсутствие в составе 1 антикоррозионных пигментов пассивирующего действия позволяет судить только о барьерных свойствах этих покрытий. Разность потенциалов между металлом с покрытием и без покрытия значительно меньше, чем у состава 2, и составляет примерно 55–75 мВ (при разных наполнениях).

Следовательно, покрытие состава 1 в качестве катода функционирует менее эффективно, чем покрытие состава 2. Поэтому можно предположить, что при повреждении покрытия коррозионные эффекты в системе сталь без покрытия – сталь с покрытием состава 1 будут ниже, чем в системе с покрытием состава 2.

Если сопоставить результаты оценки защитных свойств исследуемых покрытий электрохимическими методами и по ГОСТ 9.403,

можно сделать следующие выводы: при использовании разработанной грунтовки как самостоятельного покрытия (без эмали) для защиты стальных поверхностей от действия воды лучше использовать состав 2 с $Q = 0,7$, так как при повреждении покрытий коррозионные эффекты будут ниже, чем с $Q = 0,8$. При защите металлических поверхностей комплексным покрытием (грунт + эмаль) рекомендуется использовать состав 2 с $Q = 0,8$, так как пассивирующие свойства этих покрытий выше, а вероятность повреждения будет ниже благодаря тому, что слой грунтовки защищен от повреждений слоем эмали.

При необходимости защиты стальных поверхностей от воды и раствора соляной кислоты рекомендуется использовать грунтовку состава 1 с наполнением $Q = 0,6$ и $Q = 0,7$.

Заключение. Проведенные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств покрытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание типа антикоррозионного пигмента и степени наполнения лакокрасочных композиций. Все это позволило скорректировать их рецептуры для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Литература

1. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Шутова, А. Л. Влияние степени наполнения композиций на основе алкидно-стирольного олигомера на защитные свойства покрытий / А. Л. Шутова, И. К. Лещинская, Н. Р. Прокопчук // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т.15, № 4. – С. 88–93.
3. Ермилов, П. И. Диспергирование пигментов / П. И. Ермилов. – М: Химия, 1971. – 300 с.
4. Дринберг, А. С. Антикоррозионные грунтовки / А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Т. В. Калининская. – СПб.: ООО «НИПРОИНС ЛКМ и ПсОП», 2006. – 168 с.
5. Розенфельд, И. Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
6. Шутова, А. Л. Особенности влагопоглощения наполненных композиций на основе алкидно-стирольного олигомера / А. Л. Шутова // Научные стремления – 2010: материалы I Респ. молодежной науч.-практ. конф., Минск, 1–3 нояб. 2010 г.: в 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых НАН Беларуси; редкол.: В. В. Казбанов [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2010. – Ч. 2. – С. 384–386.

Поступила 01.02.2011